



University of Groningen

The extruder as a polymerisation reactor for styrene based polymers

van der Goot, Atze Jan

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1996

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

van der Goot, A. J. (1996). The extruder as a polymerisation reactor for styrene based polymers. Groningen: s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

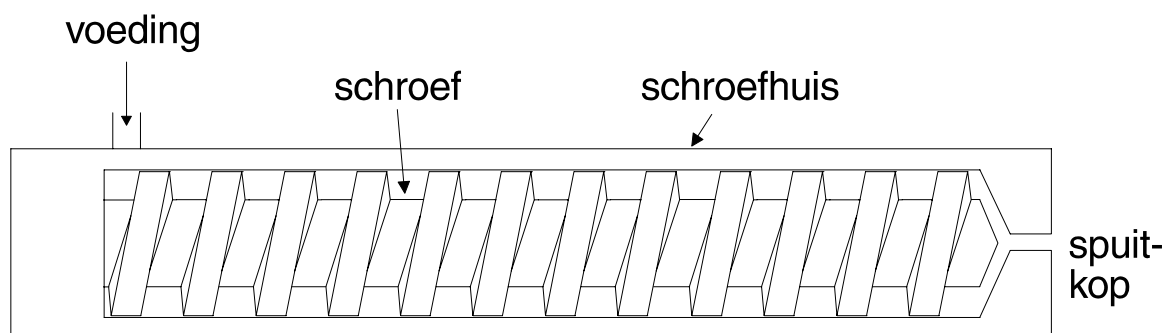
Samenvatting

De extruder als polymerisatiereactor voor polymeren op basis van styreen

Dit proefschrift beschrijft het onderzoek naar de extruder als polymerisatiereactor voor polymeren op basis van styreen. In de samenvatting wordt eerst ingegaan op de extruder, vervolgens op styreen en zijn toepassingen en tenslotte op de extruder als polymerisatiereactor.

Wat is een extruder?

Een extruder is een apparaat dat al sinds lange tijd wordt toegepast in de kunststoffen- en voedingsmiddelenindustrie. In de voedingsmiddelenindustrie wordt de extruder veel toegepast voor de productie van allerlei pastaproducten, terwijl in de kunststoffenindustrie het apparaat wordt gebruikt voor het opsmelten en het vormgeven van vast polymeer (plastic in de volksmond). Omdat de extruder een continu apparaat is (dat wil zeggen dat zonder onderbreking materiaal aan het apparaat wordt toegevoerd) is de extruder bijzonder geschikt voor de productie van buizen, kozijnen enz.



Schematische voorstelling van een extruder

De oudste extruder is de zogenaamde enkelschroefextruder. Deze extruder bestaat uit een rond schroefhuis waarin zich één schroef bevindt (zie figuur). Door de beweging van de schroef wordt materiaal van de voedingszone van het apparaat naar de spuitkop getransporteerd onder invloed van meesleuring. Het materiaal in de extruder kan via de

Samenvatting

wand en/of de schroef verwarmd of gekoeld worden. Verder vindt in de extruder opwarming van het materiaal plaats onder invloed van wrijving. Omdat materialen die in de extruder verwerkt worden meestal nogal visceus (stroperig) zijn, is deze opwarming door wrijving, die visceuze dissipatie wordt genoemd, een factor om terdege rekening mee te houden. De enkelschroefextruder is relatief goedkoop en wordt om deze reden veruit het meeste toegepast in de industrie.

Naast enkelschroefextruders bestaan zogenaamde dubbelschroefextruders. In het achtvormige schroefhuis van deze apparaten bevinden zich twee schroeven. Deze extruders zijn veel duurder dan enkelschroefextruders (3 à 4 maal zo duur), maar worden toegepast vanwege een aantal specifieke voordelen. Zo is het pompend en transporterend vermogen van de dubbelschroef onafhankelijker van het materiaal in de extruder en kan de menging beter gecontroleerd worden. Dubbelschroefextruders kunnen worden onderverdeeld in meen- en tegendraaiend. Het laatste type kan weer worden onderverdeeld in nauwsluitend en niet-nauwsluitend. Nauwsluitend betekent dat de ruimte tussen de beide schroeven gering is (ze sluiten nauw). De nauwsluitende tegendraaiende dubbelschroefextruder is het type waarmee gedurende het gehele onderzoek is gewerkt. Deze extruder is reeds bestudeerd door een drietal voorgangers, te weten: J.A. Speur (1984-1988), K.J. Ganzeveld (1988-1992) en H.A. Jongbloed (1990-1995)

Een belangrijk verschil tussen dubbelschroefextruders en enkelschroefextruders is de wijze waarop de hoeveelheid materiaal verwerkt per tijdseenheid (doorzet) bepaald wordt. Bij enkelschroefextruders wordt de doorzet bepaald door de extruder zelf, terwijl bij dubbelschroefextruders het voedingsapparaat de doorzet bepaalt. Als gevolg hiervan is de enkelschroefextruder volledig gevuld; de dubbelschroefextruder bevat een niet geheel gevulde zone.

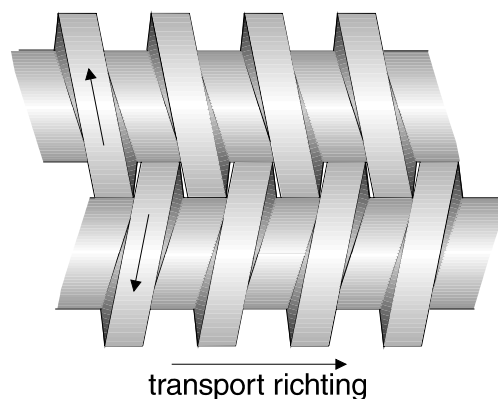
De tegendraaiende nauwsluitende dubbelschroefextruder

Het systematische onderzoek naar de nauwsluitende dubbelschroefextruder is opgestart door Janssen in de jaren '70, die in zijn promotie-onderzoek de fundamentele principes van deze extruder heeft onderzocht. De verschillende fysische processen werden in zogenaamde Interactiediagrammen schematisch weergegeven. Het hoogtepunt van deze studie is de ontwikkeling van de zogenaamde lekstroomformules geweest.

In een nauwsluitende tegendraaiende dubbelschroefextruder blokkeert de rug van de ene schroef het doorlopend kanaal van de andere schroef (zie figuur op de volgende bladzijde). Hierdoor ontstaan in de extruder gescheiden kamers, die min of meer de vorm van een hoofdletter C hebben. De kamers en daardoor het materiaal in die kamers worden door het draaien van de schroef naar voren getransporteerd. Het materiaal wordt als het ware naar voren verdrongen, hetgeen de naam voor het transportmechnisme verklaart: verdringend transport. Om mechanische redenen (de schroeven moeten kunnen draaien) kan zo'n kamer niet volledig afgesloten zijn, als gevolg waarvan lekstromen ontstaan. Lekstromen ontstaan

Samenvatting

door meesleuring aan de bewegende wanden (het materiaal blijft als het ware plakken) en door drukverschillen tussen de kamers.



Nauwsluitende tegendraaiende schroeven

De doorzet van een dubbelschroefextruder wordt bepaald door het voedingsapparaat. Voor vaste stoffen (bv. polymeerkorrels) is dat een hopper, voor vloeistoffen een pomp. De doorzet is meestal lager dan de extruder feitelijk aankan, zodat een niet gevuld gedeelte ontstaat. Voor de spuitkop bevindt zich een geheel gevulde zone, waarvan de lengte bepaald wordt door grootte van de spuitkopweerstand. Opmerkelijk is echter dat in de literatuur tot nu toe deze spuitkopweerstand nooit bepaald is, waarschijnlijk omdat de vorm van de kop (die de vorm van het uitstromende materiaal bepaalt) belangrijker geacht wordt. Als gevolg hiervan is naar de gevulde lengte gegist, dan wel is deze experimenteel bepaald.

In dit proefschrift is de spuitkopweerstand kwantitatief bepaald. Dit houdt in dat de theoretisch berekende gevulde lengte experimenteel gecontroleerd kan worden. Experimenten geven aan dat de theorie de werkelijke lengte enigszins onderschat. De werkelijke lengte is ongeveer 30% groter.

Een ander punt van onderzoek is de vulgraad in de deels gevulde zone. Deze vulgraad is belangrijk te weten, omdat een grotere vulgraad betekent dat materiaal langer in de extruder verblijft. Door een spuitkop met lage weerstand aan de extruder te koppelen, kan de vulgraad bepaald worden. Experimenten geven aan dat voor industriële processen de juiste vulgraad verkregen kan worden door de volledige drukonafhankelijke lekstromen mee te nemen.

Polystyreen en mengsels van polystyreen

Polymeren (plastics) zijn kettingen van monomeren. Monomeren zijn als het ware de bouwstenen van het polymeer, die chemisch aan elkaar geknoopt zijn. Eén van de bekendste monomeren is styreen. Worden de styreen-moleculen chemisch aan elkaar geknoopt (dit

Samenvatting

proces heet polymeriseren) dan ontstaat een plastic met de naam poly-styreen. Polystyreen wordt gebruikt in eenvoudige produkten zoals piepschuim en koffiebekertjes. Het polymeer zelf is hard en doorzichtig en is daarom slechts voor een beperkt aantal toepassingen geschikt.

De bruikbaarheid van het polymeer wordt voor een belangrijk deel bepaald door de lengte van de polymeerketen. Korte ketens zijn interessant voor toevoegingen aan verven en toners voor printers, terwijl lange ketens zonder toevoeging van andere stoffen toepassingen vinden. Veel plastic voorwerpen zijn daar een voorbeeld van. In dit onderzoek is gebleken dat voldoende lange ketens gemaakt kunnen worden in de extruder, terwijl ook redelijk korte ketens kunnen worden gesynthetiseerd in de extruder, hoewel voor directe toepassing de lengte waarschijnlijk nog wat korter dient te zijn.

Om het aantal toepassingen te vergroten zijn de eigenschappen van het polystyreen veranderd door stoffen aan het plastic toe te voegen. Zo wordt een rubber toegevoegd om het polystyreen minder bros te maken. De koffiebekertjes zijn daarvan een voorbeeld, waarbij de witte kleur ontstaat door de aanwezigheid van het rubber.

Een verbetering van de thermische eigenschappen kan worden verkregen door het toevoegen van PPE (de precieze formule staat in hoofdstuk 8) aan polystyreen. PPE vormt met polystyreen een heel bijzonder polymeermengsel, omdat het volledig mengbaar is. In dit onderzoek is het polymeermengsel op de volgende wijze gemaakt. Het PPE is opgelost in het monomeer styreen, waarna het mengsel van PPE in styreen wordt toegevoerd aan de extruder. In de extruder polymeriseert vervolgens het styreen, waarna een goed mengsel van de polymeren polystyreen en PPE is verkregen. Omdat het oplossen van PPE veel beter en gemakkelijker gaat in een monomeer dan in het bijbehorende polymeer, ligt met name in deze stap het grote voordeel van de methode.

Op dezelfde wijze als bij PPE is geprobeerd een rubber te mengen in het polystyreen. Hierbij zijn de resultaten minder bevredigend, omdat voor een goede werking van het rubber deze component niet zeer fijn in het polystyreen verdeeld dient te zijn. Het extrusie-experiment levert een te fijne verdeling op van het rubber in het polystyreen.

Copolymeren van styreen

Het veranderen van de eigenschappen van een plastic kan ook op een tweede manier plaatsvinden. Niet het polymeer wordt gemengd met een andere stof, maar het monomeer kan worden gemengd met een tweede component voordat het polymeriseert. Zo'n polymeer dat uit twee soorten monomeren bestaat wordt een copolymeer genoemd. Bestaat het plastic uit drie soorten monomeren, dan spreken we van een terpolymeer.

Behalve in hoofdstuk 8 is in dit proefschrift uitgegaan van een copolymerisatie van styreen (St) en n-butylmethacrylaat (BMA). BMA is het broertje van methylmethacrylaat, dat na polymerisatie perspex geeft. Het polymeer van St en BMA wordt gebruikt als toevoeging in toners en magneetbanden. Wordt het copolymeer zelf bekeken dan blijkt na polymerisatie een doorzichtig polymeer te ontstaan dat reeds bij lage temperatuur (30 °C) verweekt. Een

Samenvatting

blik op de polymeerketen laat zien dat St- en BMA-monomeren een lichte neiging tot alterneren (= het elkaar afwisselen in de keten) vertonen.

In hoofdstuk 5 zijn polymeerketens onderling verbonden door aan het monomeermengsel een crosslinker (dit is een monomeer dat in twee ketens tegelijk kan worden ingebouwd) toe te voegen. Door te crosslinken wordt de polymeersmelt veel visceuzer en krijgt het polymeer interessante eigenschappen. Deze studie heeft laten zien dat het licht crosslinken van het polymeer goed mogelijk is via reactieve extrusie.

Een beroemd copolymeer is dat van St en maleïnezuuranhydride (Mah). Het polymeer is interessant omdat het monomeermengsel na polymerisatie een vrijwel perfect alternerend copolymeer vormt, met andere woorden St en Mah wisselen elkaar voortdurend af in de keten. Bovendien is de snelheid van polymeriseren opvallend hoog.

In hoofdstuk 6 van dit proefschrift is met St, BMA en Mah een terpolymeer gesynthetiseerd. De hoeveelheid Mah in het monomeermengsel blijkt een goede parameter voor het beïnvloeden van de polymerisatiesnelheid. Op deze wijze is de invloed van de polymerisatiesnelheid op het werkgebied van de extruder goed te bestuderen.

De extruder als polymerisatiereactor

Polymeriseren is een technologisch moeilijk proces. Tijdens een polymerisatie komt veel warmte vrij en, belangrijker, de viscositeit (stroperigheid) neemt sterk toe. Zo zijn de monomeren waterdun, terwijl het reactieproduct vaak veel stroperiger is dan bijvoorbeeld bijenhoning. De grote viscositeit zorgt voor problemen bij het mengen en daardoor bij het goed verdelen en afvoeren van de reactiewarmte. Oplossingen zijn het langzaam laten polymeriseren van het monomeermengsel en het toevoegen van geringe (bv. 20 massa%) tot aanzienlijke hoeveelheden oplosmiddel. Een belangrijk nadeel van deze toevoegingen is dat het verwijderen van het oplosmiddel een energetisch kostbaar proces is. Bovendien gaat altijd een gering deel van hulpstoffen verloren tijdens de produktie. Om energetische en milieutechnische redenen is het dus voordelig te streven naar een oplosmiddelvrij polymerisatieproces.

De extruder is ontworpen voor polymeersmelten en andere visceuze materialen. Om deze reden is het interessant het apparaat als polymerisatiereactor te onderzoeken, omdat de extruder geen oplosmiddelen nodig heeft. Bovendien is het extrudervolume relatief gering, zodat het apparaat flexibeler is dan de traditionele polymerisatieprocessen. Vorig onderzoek heeft aangetoond dat de tegendraaiende nauwsluitende dubbelschroefextruder de meest stabiele polymerisatie reactor is. Om deze reden is deze extruder gedurende het gehele onderzoek toegepast.

Dit proefschrift beschrijft het proces van reactieve extrusie diepgaand, waarbij met name de invloed van materiaaleigenschappen op het proces een nieuw aspect is in het onderzoek naar reactieve extrusie. Materiaaleigenschappen is in deze context een breed begrip, waaronder bijvoorbeeld ook polymerisatiesnelheid van het monomeer (-mengsel) wordt verstaan.

Samenvatting

De copolymerisatie van styreen en BMA blijkt mogelijk in de extruder. Het monomeermengsel kan in één stap voor 96% worden omgezet. De relatief lage reactiesnelheid zorgt er echter voor dat de doorzet beperkt wordt. De doorzet wordt met name gelimiteerd door de hoge spuitkopweerstand die nodig is om voldoende conversie (= omzetting) te verkrijgen. De sterk gelimiteerde doorzet maakt deze grootte tot een variabele in het proces, waarvan de grootte op voorhand (nog) niet voorspeld kan worden.

De spuitkopweerstand blijkt zeer belangrijk in het proces. Om de verschillende extrusieprocessen goed te kunnen vergelijken is het noodzakelijk de weerstand kwantitatief te kennen. In dit onderzoek is deze weerstand daarom kwantitatief bepaald.

Binnen de procestechnologie is over het algemeen de invloed van het proces op het produkt het belangrijkste aspect van onderzoek. In de voorgaande paragrafen is daarover reeds iets verteld, bijvoorbeeld de beïnvloeding van de ketenlengte. In dit onderzoek bleken echter de materiaaleigenschappen het proces sterk te beïnvloeden. Deze invloed op het proces is onderzocht door een prepolymerisatie uit te voeren, het polymeer te crosslinken en het Mah-gehalte in de voeding te variëren (hoofdstuk 4 tot 6).

Prepolymerisatie (een deel van het monomeer wordt omgezet voordat het de extruder ingaat) blijkt een gunstige invloed te hebben op het proces. Hogere doorzetten worden gecombineerd met een verminderde afhankelijkheid van de extrusieparameters (dit zijn schroefsnelheid, spuitkopweerstand en temperatuur van het schroefhuis). Dit betekent dat een verandering of verstoring van het proces een geringere invloed heeft. Hieruit vloeit voort dat het proces stabiel is.

Door te crosslinken (het materiaal visceuzer maken) of door meer Mah toe te voegen (de polymerisatiesnelheid te verhogen) worden soortgelijke effecten bereikt: hogere doorzetten en een verminderde afhankelijkheid van de extrusieparameters. Dit effect werd verwacht bij een snellere polymerisatie, maar het effect is opmerkelijk bij een grotere viscositeit. Het impliceert dat de reactietijd niet de enige bepalende factor is in reactieve extrusie. Dat crosslinken een vergroting van het werkgebied geeft, is vermoedelijk niet algemeen geldend. Om de resultaten te kunnen verklaren is de zogenaamde proptheorie ontwikkeld, die in de volgende paragraaf wordt uitgelegd.

De proptheorie

Uitgangspunt van de proptheorie is de aan- of afwezigheid van een prop volledig uitgereageerd materiaal voor de spuitkop. Indien zo'n prop voor de spuitkop aanwezig is, dan zal het systeem redelijk ongevoelig zijn voor veranderingen in extrusieparameters, omdat de produkteigenschappen van uitgereageerd materiaal niet meer kunnen veranderen. In het algemeen geldt: hoe groter de prop, hoe ongevoeliger het systeem voor veranderingen. Is de prop afwezig, dan gedraagt de extrusiepolymerisatie zich zoals de traditionele theorieën voorspellen.

De spuitkopweerstand is een zeer krachtig (en onderschat) instrument voor het creëren van de prop. Een grote spuitkopweerstand zorgt voor een prop, waarbij het begrip groot

Samenvatting

afhankelijk blijkt te zijn van het materiaal in de extruder. Voor bijvoorbeeld een snelle polymerisatie kan met een lagere weerstand worden volstaan dan voor een langzamere polymerisatie. De meest optimale situatie ontstaat wanneer een prop van minimale afmetingen wordt gecreëerd. Een nadeel van deze situatie is dat problemen met de stabiliteit van het proces niet uitgesloten moeten worden. Daarom is een prop met een zekere grootte noodzakelijk voor een stabiel proces, hoewel een te grote prop leidt tot onnodige energiedissipatie door het materiaal in de extruder.

Vergeleken met normale extrusieprocessen is de doorzet in reactieve extrusie gelimiteerd. Deze limitatie kan verklaard worden door de grote viscositeitsverschillen tussen de voeding die de extruder ingaat en het produkt dat de extruder verlaat. Een prepolymerisatie en een snellere polymerisatie beperken het nadeel van de lagere doorzet. Een economische evaluatie zal bij die processen aangeven wat de daadwerkelijke haalbaarheid is.